

氏 名 衣 袋 文 明

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第444号

学位授与の日付 平成12年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 Quantitative Self-Assembly of [2]Catenanes and Cages

Possessing Transition Metals in Their Backbones

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 小 林 速 男

教 授 田 中 晃 二

教 授 西 信 之

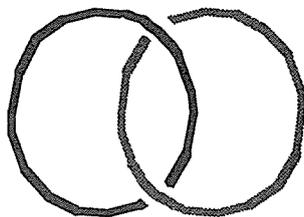
助 教 授 加 藤 立 久

教 授 藤 田 誠 (名古屋大学)

教 授 高 田 十 志 和 (大阪府立大学)

This thesis describes highly efficient self-assembly of various catenanes and nano-sized cage-like structures by incorporating transition metal centers into their backbones.

Catenanes are very curious compounds, named after Latin word: catena, which means a chain. As indicated by its name, two or more ring-compounds interlock each other to take a chain-like structure.



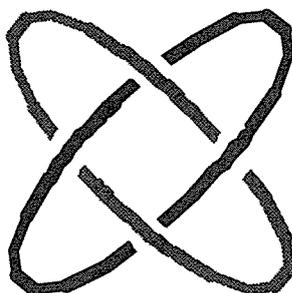
Topology of a [2]Catenane

Following the general review of metal-directed self-assembly and general summary of the thesis. Chapter 2 describes the quantitative formation of catenane compounds by the complexation of Pd(II) and some pyridine-based ligands. The catenane structure, revealed by X-ray diffractions, indicates that the two factors, interactions between aromatic rings and the structure of monomer rings, are quite important for [2]catenane formations. If the monomer frameworks have appropriate cavity with ca. 3.5 Å surface-surface distance, the two monomers are spontaneously interlocked into [2]catenanes with aid of efficient CH- π and hydrophobic interactions. Other outstanding point is, in this chapter, the behavior as “*molecular magic ring*”. Their strategy makes the [2]catenane structures from two pre-formed ring compounds, which can slippage into a catenane structure via transmetallation processes. This “*Möbius strip*” mechanism proposed here is also discussed.

Labile coordinate bonds between metal centers [Pd(II)] and pyridine rings (Py) make it possible to efficiently generate the catenanes. Components, metal centers and pyridine-based ligands, in a system are led to the most thermodynamically stable situations as the results of equilibration due to this coordinate bonds [Pd(II)-Py]. The other advantage point in the utilization of coordinate bonds is that each transition metals has unique properties on a length, strength, direction, and numbers of bonds between a metal center and a organic ligand. These properties make it useful to

rationally design various well-defined structures.

Many examples of well-defined structures are ascribed to the geometry of coordinate bonds. Chapter 3 describes a new strategy based on pure coordination chemistry for constructing a 4-crossing [2]catenane. A combination of two kinds of metal centers enabled us to obtain such a complex structure. The ligand used here contains a central 1,10-phenanthroline site attached to two pendent/4-pyridyl groups. The central site is used to complex a copper(I) center, tetrahedral geometry, whereas the lateral pyridine groups are coordinated to palladium(II), square planar geometry. The stepwise complexation procedure is virtually quantitative. It can be carried out both ways (copper(I) followed by palladium(II) or reverse one). Interestingly, the complex is a chiral species incorporation 4 ligands, 2 copper(I) and 4 palladium(II) centers. The properties based on chirality are also mentioned.

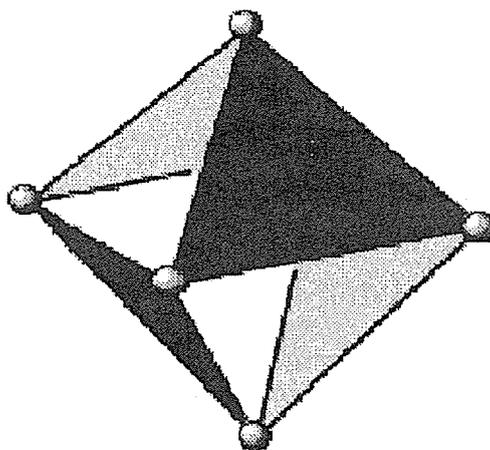


Topology of a doubly interlocking [2]Catenane

In contrast to geometries of coordination bonds, their strength should be also paid special attention. Normally, coordination bonds are classified into two parts, labile coordinate bonds and inert ones. In chapter 4, “a molecular lock” concept and its application to the synthesis of stable catenanes and square complexes. The molecular lock concept stems from the unique dual character of a Pt(II)-pyridine coordinate bond. That is, the Pt(II)-Py bond is inert under room temperature in water. However the bond becomes labile in highly polar media at elevated temperature. Due to this behavior, the Pt(II)-Py coordinate bond can be locked and released and, hence, is likened to a lock. By the incorporation of this Pt(II)-Py bond or “molecular lock” into ring frameworks, the one-way formation of a [2]catenane is achieved. Application of molecular lock into the synthesis of kinetically stable tetranuclear square complex is also described.

In chapter 5, the molecular lock concept is applied to the construction of a nano-

sized cage complex. The reversibility of Pt(II)-pyridine coordinate bond can be controlled to labile bond from inert one by external stimuli. By incorporating Pt(II)-Py bond or "*molecular lock*" into the vicinity of cage structure, a kinetically stable nano-sized cage complex was obtained. A suitable guest molecule showed remarkable template effect for the generation of the cage compound. In addition, the assembled complex was revealed to have remarkable stability toward acidic or basic conditions.



Topology of cage-like complex

論文の審査結果の要旨

衣袋文明氏の提出論文の題名は「Quantitative Self-Assembly of [2] Catenanes and Cages Possessing Transition Metals in Their Backbones」である。近年、「カテナン」「ロタキサン」等の特徴ある構造を持つ分子の「化学」が大きな注目を集めている。衣袋文明氏は Pd(II), Cu(I), Pt(II) 金属原子とピピリジル類似配位子との結合、分子の「自己集合能」に基づいて、種々のカテナン分子を合成し、また、同様な手法により「ナノサイズケージ」分子の合成を行った。

論文は5章より成っている。第1章は序論であり、カテナンの研究の流れと、本論文の各章の内容を紹介している。第2章では、種々のピピリジル類似配位子と Pd(II) エチレンジアミン錯体を用いて、カテナンを合成し、カテナンの安定性に対する CH- π 相互作用、溶媒効果、配位子の構造の違いによる長方形リングの生成のし易さ、カテナン生成の有無、エレクトロスプレーイオン化質量分析スペクトル(ESI-MS)、カテナン生成エンタルピー、エントロピー、カテナンリングの再結合機構、光学活性と NMR 分子運動を論じ、カテナンはリング状分子が互いに相手の空間を満たす事により安定化している事を結論している。

第3章では、Cu(I), Pd(II) 原子とフェナントロリン及びピリジンユニットを持つ配位子を用い、鋳型法(template strategy)及び自己集合法とに従い二重インターロックカテナンを合成し、2D-NMR, ESI-MS などによりキャラクターゼーションを行った。即ち、両末端にピリジン配位子を持ち中央部にフェナントロリン部位を持つ配位子を Cu(I) に配位させると二つの配位子が Cu(I) の四面体配位を通して結びつき、更に第2章で示したように Pd(II) を導入すると互いにインターロックして二重インターロックカテナンが生成する。又、このカテナンは光学活性を持ち、負のコットン効果が、356nm, 479nm に認められた。

第4章では、2章で述べた Pd(II) 錯体の代わりに Pt(II) 錯体を用いて類似カテナンを合成し、結晶構造の決定を行った。また、4,4'-ジピリジル配位子を用いて、正方形錯体を合成した。更に Pd(II) カテナンとは異なり、Pt(II) カテナンの場合には、Pt(II)-Py(pyridine) 結合が水中、室温では安定で、極性溶媒中、高温では切れることに基づきカテナンに「分子錠」機能を持たせ得ることを提唱した。

第5章では、4章で述べた Pt(II)-Py 結合の「分子錠」機能に注目して、Pt(II) エチレンジアミン錯体、3座配位子 1,3,5-トリピリジルアジリジンと 1-アダマンタンカルボキシレートにより「分子錠」機能を持つナノサイズケージの合成を行った。この分子ケージは4分子のアダマンタン分子を取り込む事が出来る。また、内包されたアダマンタンの取り出しも容易に行えることを NMR 等によって示した。また、類似 Pd(II) 錯体は Pt(II) 錯体とは異なり酸性条件下で不安定であり分解する。一方、酸性、アルカリ性条件下で安定な Pt(II) 錯体の場合には包摂した N,N'-ジメチルアニリンは硝酸で、PH1 以下とすることによってケージより取り出した後、炭酸カリウムで PH11 とすることにより再び取り込めることを示した。

上記の様に、衣袋文明氏は最近話題となっている金属錯体カテナン、二重インターロックカテナンおよび金属錯体ナノサイズケージの合成とそれらのキャラクターゼーションを行った。これらの研究はカテナン合成だけではなく、「分子錠」の概念を具体化したものであり、海外においても非常に高い評価を得ている。本研究は分子の機能性の化学に新たな

可能性を示したものと考えられ、審査委員全員一致して審査に合格したものと判定した。

なお、衣袋文明氏の博士論文に関する口述試験は1月24日の午後に実施された。約1時間に亘って衣袋氏の博士論文の内容について、同氏より詳細な報告がなされ、その後、審査委員との間で活発な質疑応答がなされた。この結果、研究内容はカテナンの化学についての最前線の成果を含む興味深いものであること、また、同氏の専門的学力も充分であることが認められた。

語学力については、論文が明晰な英語で書かれており、また、その内容の一部は既に衣袋氏を筆頭著者とする複数の原著論文として公表されている。2月1日の公開発表会においても、研究内容が簡潔にまとめられ、質問応答も満足すべきものであった。

よって、審査委員全員一致して合格と判定した。